

Hybrid material, use of said hybrid material and method for making same

Patent number: FR2811323
Publication date: 2002-01-11
Inventor: ROZIERE JACQUES; JONES DEBORAH; TCHICAYA
BOUKARY LYDIE; BAUER BERND

Applicant: FUMA TECH GMBH (DE)




Classification:

- international: C08G65/338; C08G75/20; C08J5/12; C08J5/22;
H01M8/10
- european: B01D69/14B; B01D71/00; B01D71/02P; B01D71/02P4;
B01D71/52; B01D71/68; B01D71/82; C25B13/04;
H01B1/12F; H01M8/02E2; H01M8/10E2

Application number: FR20000008933 20000707

Priority number(s): FR20000008933 20000707

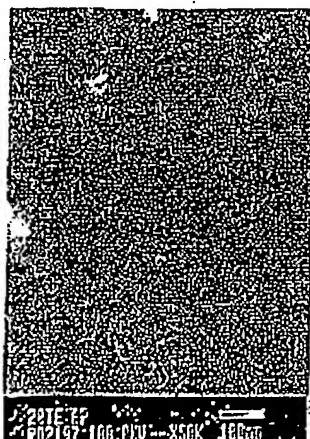
Also published as:

 WO0205370 (A1)
 US2004053060 (A1)
 CA2415355 (A1)

Report a data error here

Abstract of FR2811323

The invention concerns a hybrid material comprising a polymer having acid groups. The inorganic part of said hybrid material consists of a combination of at least two metal oxide constituents one of which at least is a functional group enabling interaction and spatial relationship with the polymer acid groups.



PEEK-S-TEAP (x 500x)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 811 323

⑫ N° d'enregistrement national : 00 08933

⑤ Int Cl⁷ : C 08 G 65/338, C 08 G 75/20, C 08 J 5/12, 5/22,
H 01 M 8/10

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 07.07.00.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.01.02 Bulletin 02/02.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : FUMA-TECH GMBH — DE.

⑧ Inventeur(s) : ROZIERE JACQUES, JONES
DEBORAH, TCHICAYA BOUKARY LYDIE et BAUER
BERND.

⑨ Titulaire(s) :

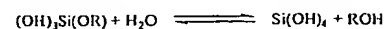
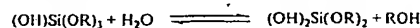
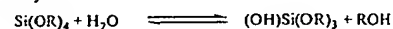
⑩ Mandataire(s) : NUSS.

⑪ MATERIAU HYBRIDE, UTILISATION DUDIT MATERIAU HYBRIDE ET PROCEDE DE SA FABRICATION.

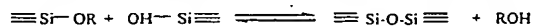
⑫ La présente invention concerne un matériau hybride,
son utilisation et procédé de fabrication.

Il s'agit d'un matériau hybride comportant une matrice
polymère présentant des groupes acides. La partie inorga-
nique de ce matériau hybride est constituée par l'associa-
tion d'au moins deux composants métal oxyde dont l'un au
moins comporte un groupement fonctionnel permettant une
interaction et une relation spatiale avec les groupes acides
du polymère.

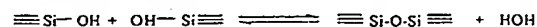
Hydrolyse :



Condensation des groupements alkoxy et hydroxyles (alcoololation)



Condensation des groupements hydroxyles (oxolation)



FR 2 811 323 - A1



Description

Matériau hybride, utilisation dudit matériau
hybride et procédé de sa fabrication.

La présente invention concerne un matériau hybride, son utilisation et procédé de fabrication.

5 Parmi les piles à combustible celles qui présentent le plus d'intérêt dans des applications concernant le secteur automobile, sont les piles à combustible à électrolyte solide polymère.

10 Dans une pile à combustible à l'électrolyte solide, l'électrolyte solide polymère est une membrane échangeuse protonique. De telles membranes doivent présenter une faible perméabilité aux gaz réactants (par exemple H_2 ; CH_4 et O_2) et un rendement électrique et catalytique maximal. Elles doivent aussi posséder des propriétés de conduction adéquates et une
15 chute ohmique minimale sous haute densité de courant.

Des matériaux pouvant servir comme base pour de telles membranes doivent principalement disposer des propriétés chimiques et électrochimiques suivantes: stabilité de la
20 matière plastique en milieu réducteur, stabilité à l'oxydation et stabilité à l'hydrolyse. La membrane doit donc présenter une bonne stabilité hydrothermale. L'utilisation

d'ionomères acides perfluorés tel que par exemple le NAFION (R) a été proposée comme membrane échangeuse de proton dans ces applications.

5 Pour beaucoup de membranes la conductivité de la membrane est très sensible au degré d'hydratation. Soumis à des températures croissante et à des températures proches de la température d'ébullition de l'eau, on rencontre le problème dû à la déshydratation décroissante de la membrane, une diminution de
10 sa conductivité électrique et, en même temps une augmentation de la perméabilité au transfert de combustible. Cela conduit à une diminution de la performance voire une dégradation de la membrane.

15 Il existe par contre de nombreux avantages associés à l'augmentation de la température de fonctionnement d'une pile à combustible à membranes échangeuses de protons: pour les applications stationnaires, la cogénération de chaleur peut s'avérer utile. Pour l'utilisation comme source d'énergie
20 motrice d'un véhicule, tels que des véhicules routiers et plus particulièrement les voitures, l'utilisation des piles à combustibles travaillant à plus haute température permet la réduction de la capacité de dissipation thermique du système de refroidissement et donc une diminution de son encombrement.
25 Une diminution de l'encombrement facilite son intégration dans le véhicule et diminue son prix.

L'objet de la présente invention est de fournir un matériau pour développer des membranes thermostables susceptibles
30 d'être utilisés dans des dispositifs électrochimiques fonctionnant à des températures supérieures à 110 °C.

Le but de la présente invention est réalisé par un matériau hybride comportant une matrice polymère présentant des groupes acides. La partie inorganique de ce matériau hybride est constituée par l'association d'au moins deux composants 5 métal oxyde dont l'un au moins comporte un groupement fonctionnel permettant une interaction et une relation spatiale avec les groupes acides du polymère.

Il est préférable que les composants métal oxyde sont des 10 composants de métal du groupe IV, et là surtout du SiO_2 . Sans perte de généralité dans la suite les explications sont données pour le cas du SiO_2 . Il est possible d'utiliser d'autres métal oxydes à la place du SiO_2 .

15 Particulièrement il peut être avantageux s'il s'agit d'un matériau hybride de matériau polymère ayant des groupes acides. Ce matériau hybride contient un composant d'au moins deux SiO_2 , chaque molécule de ce composant étant fixée au matériau polymère en respectant une relation spatiale par 20 rapport à un groupe acide.

Il est préférable que les groupes acides soient formés par des groupes sulfoniques. De plus il est préférable que le matériau polymère acide soit un polymère organique. Il peut 25 particulièrement s'agir d'un polymère organique exempt de fluor.

Le matériau peut être formé d'un polymère comme par exemple une polysulfone sulfonée ou une polyarylethércétone sulfonée. 30 Des exemples de polyaryléthércétone sulfoné sont les polyéthércétones sulfonés tels que le PEK-s, PEEK-s, PEEKK-s et

PEKEKK-s. Un exemple de polysulfone qui peut être sulfoné est commercialisé sous le nom Udel (R). On peut aussi utiliser d'autres matériaux polymères sulfonés tel qu'un polyéthersulfone sulfoné (p. e.: Victrex PES (R) sulfoné) un
5 polyphényléthersulfone sulfoné (PPSU-s, p. e. Radel (R) sulfoné), un styrène/éthylène-copolymère sulfoné (SES-s) ou un styrène/butadiène-copolymère sulfoné (SBS-s, SIS-s, p. e.: Kraton (R) sulfoné).

- 10 Les deux composants inorganiques peuvent être formés à partir de précurseurs comportant des fonctions hydrolysables permettant une copolymérisation. L'un de ces composants peut être constitué par un alkoxyde métallique $(RO)_xM$ et l'autre par un alcoxysilane fonctionnalisé $(R'O)_3SiR''$ ou $(R'O)_2SiR_2''$. Les
15 groupes fonctionnalisés sont les groupes R'' . R et R' peuvent être des groupes alkyles identiques ou différents. Les groupes alkoxy peuvent être linéaires, tels que les groupes alkoxydes primaires (ex. méthoxy, propoxy), ou secondaires (ex. isopropoxy). Il est préférable que les groupements R''
20 possèdent un caractère basique. Ces groupements contiennent des chaînes alkyles ou aryles et comportent une fonction basique, de préférence incluant un atome d'azote. Il peut s'agir d'un groupe amine. Alternativement, un des composants inorganiques peut être introduit sous forme de petites
25 particules d'oxyde métallique. Il peut être utile, sans que ce soit essentiel, que fonction basique soit localisée à une extrémité du groupement R'' .

- 30 Pour un tel matériau il est possible de contrôler ses propriétés en faisant varier le rapport entre le nombre de groupes acides du matériau polymère et le nombre de groupes à caractère basique du composant inorganique. Si le nombre de

groupes à caractère basique est inférieur au nombre du groupes acides de la matrice polymère, le matériau hybride dispose de groupes acides libres qui peuvent exercer une certaine fonction.

5

Selon une autre forme préférentielle du matériau hybride le composant inorganique est formé de particules d'oxyde métallique ayant à leur surface au moins localement un caractère basique. Ce caractère basique est de préférence dû à des groupes basiques à la surface de la particule. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention le diamètre des particules d'oxyde métallique est inférieur à 50 nm. Il est plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 nm.

10

15

Il peut s'agir par exemple d'une particule de silice qui est enrobée d'une couche monomérique de molécules disposant d'un groupe à caractère basique. Le groupe à caractère basique contient de préférence un atome d'azote et il peut s'agir particulièrement d'un groupe amine. Un exemple de molécules qui peuvent enrober une particule de silice par une couche monomérique est par exemple l'aminophényltriméthoxysilane (APTMS).

20

25

Dans un matériau hybride selon l'invention, la relation spatiale entre la matrice polymère et la partie inorganique est due à une interaction forte. Cette interaction forte est constituée en particulier par une interaction ionique entre le groupement fonctionnel du polymère et un groupement fonctionnel de la partie inorganique. Cette interaction ionique est due au transfert de proton du groupe acide du polymère au groupe basique de la partie inorganique.

30

Un matériau hybride selon l'invention présente de préférence une distribution homogène de la partie inorganique.

Un effet bénéfique pour l'utilisation du matériau comme
5 membrane d'une pile à combustible est que le transfert de gaz combustible à travers la membrane est restreint. Cela est surtout valable pour des piles à combustibles travaillant directement au méthanol. Cet effet là est encore amélioré si une distribution régulière de la partie inorganique est
10 achevée.

Un matériau selon l'invention contient une teneur en oxyde métallique entre 1 % -masse et 50 % -masse. La teneur en oxyde métallique est de préférence entre 6 % et 20 % -masse.
15 Les pourcentages donnés se rapportent aux mesures pondérales et ne se rapportent pas à des pourcentages de masse molaire.

La fabrication de membranes et surtout la fixation des membranes de ce matériau sur des supports fonctionnels est
20 facilitée si le matériau est présent sous forme de solution. Un matériau selon l'invention peut être présente en forme dissout dans un solvant polaire de préférence aprotique. Des exemples de tels solvants sont le diméthylformamide (DMF), le diméthylacetamide (DMAc), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et
25 surtout le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

Le matériau hybride selon l'invention peut être une membrane, de préférence une membrane servant au transport cationique en milieu aqueux, plus particulièrement il peut être utilisé
30 comme membrane dans une pile à combustible.

Une pile à combustible selon la présente invention est une pile à combustible disposant d'une membrane qui est composée

d'un matériau hybride selon l'invention. Une telle pile à combustible peut directement travailler avec du méthanol comme combustible. Le point de travail peut se situer à des températures au delà de 100 °C voir au dela de 110 et même au 5 delà de 130 °C.

Un procédé de fabrication d'un matériau hybride selon l'invention est caractérisé en ce que la matrice polymère acide est mélangé avec les composants inorganiques et/ou avec des 10 précurseurs desdits composants. Le mélange est effectué en présence d'au moins un solvant. Ces composants et/ou au moins un de leurs précurseurs disposent d'un groupe fonctionnel capable de se fixer au groupe acide de la matrice polymère. La fixation et/ou la formation du composant inorganique a 15 lieu en proximité immédiate du groupe acide.

Selon un mode de réalisation préféré de ce procédé, le polymère est mis en solution dans au moins un solvant, la mise en solution s'effectuant de préférence sous gaz inerte 20 et particulièrement à une température d'environ 130 °C. Un exemple de gaz inerte pouvant être utilisé à la mise en solution du polymère est l'azote.

Il peut en outre être avantageux si le composant inorganique 25 et/ou ces précurseurs sont mis en solution dans au moins un solvant et que les précurseurs du composant se trouvent dans la même solution d'au moins un solvant.

Une forme de réalisation préféré du procédé selon l'invention 30 consiste à ajouter à une solution de polymère acide une

solution contenant une dispersion de l'oxyde métallique et/ou une solution de précurseurs desdits composants. Une homogénéisation du mélange peut être effectuée.

5 Comme solvant peut être utilisé un solvant polaire aprotique et particulièrement le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

10 Une forme avantageuse du procédé de fabrication du matériau hybride est caractérisée en ce que la fixation et/ou la formation de la partie inorganique s'effectue selon une réaction sol-gel. Elle a lieu de préférence en présence d'eau et d'un catalyseur acide, organique ou minéral.

15 Selon une forme de réalisation du procédé selon l'invention un des précurseurs du composant peut servir comme point de départ de la formation de chaînes. La formation de chaînes peut être réalisée par exemple par une polycondensation. La polycondensation peut se dérouler soit entre des molécules du même précurseur ou alors entre ce précurseur et un autre
20 précurseur. Un des précurseurs a une fonction de dispersant, une fonction d'initiateur de la formation des chaînes et une fonction de fixation de la chaîne au matériel polymérique.

25 Par exemple grâce à son caractère basique il peut interagir par exemple avec le groupe acide du polymère. Cette interaction a pour effet que la distribution dudit précurseur est orientée par la présence des groupes azotes du polymère. Cet effet engendre une dispersion de ce composant. Les groupes hydrolysables du même précurseur permettent d'engendrer une
30 réaction de formation de chaînes. Cette réaction de formation de chaînes peut se faire plus spécifiquement par polycondensation avec d'autres molécules du même précurseur ou alors des molécules d'un autre précurseur.

Un procédé selon l'invention peut être caractérisé par l'utilisation de précurseurs des composants inorganiques disposant d'un group basique. De préférence ce groupe basique contient de l'azote, plus particulièrement il peut s'agir
5 d'un groupe amine. Ce groupe basique interagit avec un groupe acide du matériel polymérique. Un exemple de précurseur et l'aminophényltriméthoxysilane (APTMOS).

Dans un procédé selon l'invention un précurseur peut être le
10 tetraéthoxysilane (TEOS). TEOS peut se fixer par exemple par polycondensation à APTMOS. Des chaînes oligo- ou polymériques avec plusieurs groupes SiO_2 peuvent s'arranger de manière à ce que des reseaux de SiO_2 se forment. Un tel procédé peut être réalisé à partir d'un rapport massique
15 entre TEOS et APTMOS d'au moins de 70/30 (c'est à dire au moins 70 % masse TEOS et au plus 30 % masse APTMOS) et de préférence entre 80/20 et 95/5.

Un procédé selon l'invention peut être caractérisé en ce que
20 la partie inorganique est une particule de SiO_2 disposant de groupes basiques à sa surface. Ces groupes basiques peuvent être disposés sur la surface de la particule par la condensation de molécules d'APTMOS avec les groupements silanol de la surface des particules. Dans un tel procédé il peut être
25 préférable que le rapport massique entre les particules de silice et APTMOS soit plus grande que 60/40 (c'est à dire au moins 60 % en masse de silice et au plus 40 % en masse d'APTMOS) et plus préférentiellement entre 80/20 et 95/5. Un mode de réalisation préféré selon l'invention est un trans-
30 fert des particules d'un solvant aqueux au solvant organique du polymère.

Un procédé selon l'invention peut comprendre la formation d'une membrane. La formation de la membrane peut particulièrement être réalisée par un procédé de coulée du mélange de matériel polymérique avec le composant inorganique et/ou les précurseurs du composant sur un support.

Des matériaux polymères hybrides selon l'invention sont des hybrides entre des polymères organiques et des oxydes minéraux. Ces matériaux combinent au sein du même matériau composite, de façon complémentaire, des propriétés de chacun des composants. Une méthode de fabrication de tels matériaux hybrides peut selon l'invention consister en l'utilisation d'un procédé sol-gel pour obtenir une dispersion entre la phase polymère organique et la phase inorganique à l'échelle moléculaire ou nanométrique. De tels processus sol-gel permettent la préparation de matériaux dispersés, issus de la croissance de polymères oxo-métalliques dans un solvant. La réaction est généralement divisée en deux étapes: hydrolyse d'alcoxyde métallique, qui aboutit à la création de groupes hydroxy- les et des groupes alkoxy pour former un réseau tridimensionnel. Un schéma général d'un tel processus est donné sur la figure 1. Ce schéma illustre la polymérisation d'un alcoxyde de silicium et peut être utilisé selon l'invention. Dans le cas d'un alcoxyde à métal autre que de silicium, tel que le titane ou le zirconium, l'hydrolyse et la condensation ne requièrent pas de catalyseur, du fait que la réactivité élevée de l'alkoxyde. Par contre, dans le cas d'un alcoxyde de silicium comme représenté dans la figure 1, le processus sol-gel est catalysée en milieu acide- ou basique. Dans le cadre de l'invention le silicium peut être substitué par Ti ou Zr. Afin de faciliter le langage des revendications on a

utilisé le terme SiO_2 . Il est donc possible de remplacer le terme SiO_2 dans le texte par " SiO_2 ou TiO_2 ou ZrO_2 ".

Dans la suite, la réalisation de l'invention est aussi
5 représentée à l'aide des groupes d'exemples suivants.

1er groupe exemples:
Système PEEK-s-TEOS-APTMOs

10 Un matériau hybride selon l'invention peut être un PEEK-s-silice et il peut être obtenu à partir du polymère PEEK sulfoné et à partir des précurseurs TEOS et APTMOs. On réalisera à l'hydrolyse et la cocondensation acido-catalysée de TEOS et d'APTMOs. Ces précurseurs, dont l'APTMOs a la
15 fonction dispersant, sont ajoutés à la solution de polymère. La croissance de particules de silice, c'est-à-dire la réaction de polycondensation, intervient au coeur de la solution. Un exemple du procédé d'obtention d'un matériau hybride est représenté sur la figure 2. Une solution à 10 %
20 en poids de PEEK sulfoné dans le N-méthylpyrrolidone (NMP) est préparée par solubilisation du polymère à 130 °C sous azote, puis filtrée. TEOS et APTMOs sont mis en solution dans NMP et ajoutés à la solution de polymère. Le mélange est maintenu sous agitation jusqu'à homogénéisation, puis sont
25 ajoutées les quantités requises d'eau et d'acide chlorhydrique à 1M, en solution dans NMP. La solution est alors chauffée sous agitation jusqu'à 60 °C, jusqu'à obtention d'une solution homogène, à partir de laquelle on procède au coulage de la membrane, selon le processus habituel.

30

Dans cette préparation on peut faire varier deux paramètres:

- i. le pourcentage en masse de silice dans la membrane hybride, et

ii. le rapport massique précurseur/dispersant (TEOS/APTMOS).

La figure 3 donne la composition de plusieurs exemples de matériaux polymères hybrides qui sont présentés par la suite. Les échantillons correspondant à ces exemples sont notés PEEK-S-TEAP x.y.z avec

i. $x = \% \text{ mass SiO}_2$ (dans l'hypothèse d'une conversion complète des silanes en silice), et

ii. $y/z =$ le rapport massique entre le précurseur et le dispersant (TEOS/APTMOS).

La formation de membranes utilisées pour différentes caractérisations peut se faire par préparation habituelle de coulée de la solution. Le solvant (NMP) peut être évaporé sous vide à une température d'environ 100 °C pendant une durée de 4 heures. Les films de matière polymérique hybride sont ensuite détachés de leur support par immersion dans l'eau. Un traitement des films par une solution diluée d'acide chlorhydrique peut alors suivre afin d'éliminer toute trace de solvant. On dispose alors de la membrane dans sa forme protonnée.

La capacité d'échange cationique des membranes de PEEK-S-silice peut être mesurée par dosage acido-basique. Des échantillons en forme acide sont traités par une solution saturée de NaCl, à 90 °C pendant 3 heures. Les protons libérés dans la solution sodique sont dosés par titrage par une solution de NaOH 0,1 M. La capacité d'échange cationique (cec) du matériau, exprimé en méq/g est calculée comme le nombre de protons dosés par rapport à la masse d'échantillon de PEEK-s-silice deshydraté. Sur le diagramme de la figure 5 est représenté la capacité d'échange cationique (CEC) des membranes PEEK-s-TEAP des échantillons en fonction de la quantité d'APTMOS introduite. La capacité d'échange catio-

nique des membranes hybrides diminue de façon linéaire lorsque la quantité d'APTMOS augmente.

5 Cependant, les valeurs de la figure 4 montrent que la capacité d'échange cationiques expérimentale et pour tous les échantillons est légèrement supérieure à la capacité d'échange cationique calculée. Ces résultats indiquent que toutes les fonctions NH_2 n'ont pas été protonnées.

10 Une analyse thermogravimétrique du PEEK sulfoné peut être réalisé selon une rampe de chauffage de 10°C par minute. L'analyse thermogravimétrique peut être utilisée afin de déterminer le contenu en silice des échantillons. Avant l'analyse les membranes sont placées en étuve à 50°C pendant
15 une heure.

La figure 6 représente les résultats des analyses thermogravimétriques obtenues pour les échantillons des membranes PEEK-s et PEEK-s-TEAP.

20 L'allure générale des thermogrammes des membranes hybrides est sensiblement la même que celle d'une membrane de PEEK-s non-modifiée. La première perte de masse, qui intervient entre 20°C et 100°C correspond à la deshydratation de
25 l'échantillon. On constate cependant que les membranes hybrides présentent une perte d'eau plus faible que celle d'une membrane de polymère pure. La deuxième perte de masse, qui débute autours de 250°C , correspond à la désulfonation du polymère. La désulfonation des membranes hybrides inter-
30 vient sensiblement plus tôt que celle du polymère pure. La décomposition du polymère intervient aux environs de 400°C quelque soit l'échantillon.

Le résidu de combustion de polymère à 1200 °C permet d'évaluer la quantité du silice contenue dans la membrane hybride. Dans l'hypothèse d'une conversion totale des précurseurs, un contenu théorique en silice a été calculé. Les compositions
5 des membranes hybrides à base de TEOS sont comparées dans la figure 7.

La conductivité électrique des échantillons a été mesurée et la figure 8 représente les valeurs de conductivité obtenues
10 à 20 °C à 100 % d'humidité relative.

Afin de déterminer l'évolution des propriétés de conduction des membranes PEEK-s-silice avec la température, les mesures de conductivité à 20 °C ont été complétées par des mesures de
15 conductivité à température variable, entre 20 et 100 °C, pour 100 % d'humidité relative. Sur la figure 9 on a représenté l'évolution des conductivités en fonction de la température des membranes de différents échantillons.

20 Dans le domaine de température de l'étude, on observe un comportement général de la conductivité quasiment identique par rapport à PEEK-s dans les mêmes conditions qu'avec l'introduction de la charge minérale.

25 L'introduction d'aminophenylsiloxane dans les membranes PEEK-s-TEAP établie un lien entre la matrice organique et le réseau de silice via l'interaction ionique entre les groupements SO_3^- et NH_3^+ . Afin d'évaluer l'influence de cette réticulation ionique sur les propriétés mécaniques des
30 membranes PEEK-s-silice, des essais de traction ont été effectués. La figure 10 comprend un tableau qui récapitule les valeurs obtenues avec les différents échantillons du système hybride lors des tests de charge de rupture.

La figure 11 montre un graphique sur lequel les variations de la charge de rupture des membranes hybrides en fonction du contenu en silice et de la quantité d'APTMOS sont reportées.

- 5 Pour un contenu en silice donné, les charges de rupture des membranes hybrides incluant APTMOS se situent entre les deux valeurs extrêmes de rupture de charge de PEEK-s et des membranes hybrides sans APTMOS. Cette évolution met en évidence l'influence de la réticulation ionique dans les
- 10 membranes hybrides sur le maintien des propriétés mécaniques de la matrice organique non modifiée.

- Les valeurs d'élongation maximales données dans le tableau de la figure 20 confirment que la rigidité de la membrane
- 15 augmente à l'introduction de silice. L'introduction d'APTMOS accentue ce phénomène.

- L'influence d'APTMOS sur la dispersion des particules de silice pour des membranes hybrides PEEK-s-TEAP a été analysée
- 20 par microscopie électronique de transmission et est représenté sur la Figure 12. La micrographie d'une section de membrane est reproduite sur la Figure 12(a) pour une membrane PEEK-s-TEAP 20.100.0 et sur la Figure 12(b) pour une membrane PEEK-s-TEAP 20.90.10. Les deux membranes ont la même teneur
- 25 en poids de silice. Sous le même grossissement ($\times 10.000$) on distingue des agrégats localisés dans l'échantillon (a) sans APTMOS, tandis que l'échantillon (b) préparé en présence d'APTMOS comme dispersant, aucune aggrégation de particules est observée. Dans le second cas il existe donc un réseau
- 30 interpénétré de fibres de polymère et de silice.

Sous un grossissement plus élevée ($\times 50.000$) représenté sur la

Figure 13 l'échantillon PEEK-s-TEAP 20.90.10 présente de très petites particules de silice qui semblent s'organiser selon un réseau en bandes de 10nm de largeur. On observe qu'un taux croissant d'APTMOS comme précurseur dans la réaction sol-gel provoque une diminution de la taille des particules de silice.

2ième groupe d'exemples.

Particules de silice de taille nanométrique disposant d'une surface à caractère basique

Ce deuxième group d'exemples se réfère à des systèmes procédant à un transfert de nanoparticules de silice depuis une solution colloïdale aqueuse vers une solution polymère. La solution polymère étant par exemple une solution dans NMP. Des particules de silice en suspension colloïdale sont commercialisées sous le nom LUDOX (R) et LUDOX LS (R) par la société Du Pont de Nemours. De tels particules de silice en suspension colloïdale n'ont pas de surface interne, et elles ne sont pas cristallines. Elles sont dispersées dans un milieu alcalin et sont porteuses d'une charge négative. Cette charge négative engendre la répulsion entre les particules et stabilise la forme colloïdale.

L'addition de LUDOX à la solution de polymère est suivie de l'évaporation du solvant de point d'ébullition le plus bas. Au cours de l'évaporation de l'eau, les particules de silice sont transférées de la phase aqueuse à la phase organique sans agrégation. L'obtention d'une dispersion optimale est favorisée par la présence d'APTMOS. Les quantités requises de LUDOX et d'APTMOS, additionnées de NMP, sont ajoutées à la solution de polymère, à 10% en poids de PEEK-s dans NMP. La

solution est agitée et chauffée jusqu'à transfert complet de phase, et l'obtention d'une solution homogène, à partir de laquelle sera préparée la membrane hybride.

- 5 Différents échantillons de composition variable sont
présenté par la suite dans le cadre de cet exemple. Les
échantillons sont notés PEEK-s-LUAP x.y.z; x étant le
pourcentage massique en poids de silice contenu dans
l'échantillon, y/z étant le rapport entre LUDOX et APTMOS
10 utilisé. Les compositions des échantillons sont repris dans
la figure 14.

- La figure 15 représente les résultats de l'analyse
thermogravimétrique des membranes PEEK-s-silice à base de
15 LUDOX. Comme pour l'exemple 1, les membranes composites
présentent le même profil de perte de masse que le polymère
pur. On constat cependant une perte en eau plus faible des
membranes hybrides. Elles perdent, entre 20 °C et 100 °C,
environ 2 à 3 % d'eau, contre 12 % dans le cas de la membrane
20 de PEEK-s-pure. La perte de groupements sulfoniques débute
vers 230 °C pour les échantillons PEEK-s-TEAP. La température
de décomposition du polymère pur n'est pas modifiée dans le
cas des membranes hybrides et se trouve à 400 °C.

- 25 La composition expérimentale de membranes hybrides a été
calculée à partir d'un résidu de combustion constitué de
silice. La composition des membranes PEEK-s-LUAP est
présentée dans le tableau de la figure 16.

- 30 On constate que pour ces membranes la capacité d'échanges
cationiques diminue linéairement quand la quantité d'APTMOs
introduite augmente (Tableau de la figure 17). L'écart entre
les valeurs de capacité d'échange cationique expérimentale

et calculés montre que le transfert de protons entre les fonctions aminophényles et sulfoniques n'est pas total. La coexistence de groupement NH_3^+ donneur de protons et de groupement NH_2 accepteur de protons devrait favoriser la conduction protonique. La figure 18 représente la capacité d'échange cationique en fonction de la quantité d'APTMOS introduit.

Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la température a déjà été décrit dans le cadre de l'exemple 1 sur la figure 9.

Les résultats d'essais mécaniques réalisés sur ces membranes composites sont rassemblés dans le tableau de la figure 19. On peut observer des évolutions identiques en terme de rupture de charge et d'élongation maximum pour les membranes à base de LUDOX que pour l'exemple 1. La charge de rupture diminue avec la charge en silice, mais peut être restaurée de manière significative dès l'introduction d'une faible quantité d'APTMOS. On observe ainsi une charge de rupture restaurée à 71 % pour PEEK-s-LUAP 10.90.10 et jusqu' à 90 % pour PEEK-s-LUAP 10.70.30. L'évolution de la charge de rupture avec la charge en silice et avec la quantité d'APTMOS est représentée sur le graphique de la figure 20 qui permet de mettre en évidence l'influence de la réticulation ionique sur les propriétés mécaniques des membranes hybrides à base de LUDOX.

L'influence de l'introduction d'APTMOS sur la "morphologie" d'une coupe à travers une membrane hybride obtenue à partir de LUDOX peut être visualisée par les figures 21 (a) et 21 (b). La figure 21 (a) montre le résultat d'une microscopie électronique à transmission à travers une membrane PEEK-s-

LUAP 20.100.0 et la figure 21 (b) la même microscopie d'une membrane PEEK-s-LUAP 20.90.10. Les deux microscopies ont été effectuées à un agrandissement $\times 10.000$. On constate en comparant les deux figures que la dispersion du silice est nettement améliorée par l'introduction d'APTOS. Tandis qu'on distingue des aggrégats de particules dans la membrane ne contenant pas du dispersant, l'échantillon incluant APTOS présente une dispersion quasiment homogène, où seul quelques aggrégats demeurent. En se basant sur des études de microscopie de membrane de composition LUDOX/APTOS variable on peut observer un échantillon PEEK-s-LUAP 10.80.20 donne résultat à une dispersion de silice presque parfaitement homogène. Il ne subsiste aucun aggrégat et l'observation sous le grossissement $\times 50.000$ relève des particules de silice individualisés, d'environ 10 nm. Cette taille de particules est en accord avec la taille de particules annoncée pour la solution commerciale de LUDOX. On peut donc réaliser un transfert de particules sans agglomération de particules pour un rapport LUDOX à l'APTOS correspondant à 80:20. Une vue à l'agrandissement $\times 50.000$ de PEEK-s-LUAP 10.80.20 se trouve sur la figure 22.

Les performances des membranes composites préparées à partir de TEOS et LUDOX ont été évaluées. La figure 23 donne les courbes de polarisation enregistrées pour les membranes composites contenant 10 % de silice et pour lesquelles on a observé la meilleure dispersion du composant dans la matrice organique. On a pris ces mesures pour des membranes de 50 μm d'épaisseur et pour des pressions des gazes H_2 et O_2 de 3,6 bars. La température d'humidification des gaz est de 90 °C. Le tableau de la figure 24 donne des valeurs de la résistance et de la conductivité de membranes en pile à combustible à 100 °C..

R E V E N D I C A T I O N S

1. Matériau hybride comportant une matrice polymère ayant des groupes acides, ce matériau hybride contenant un composant métal oxyde disposant d'au moins deux Me_xO_y par molécule, chaque molécule du composant métal oxyde contient au moins un groupement fonctionnel permettant une interaction et une relation spatiale avec les groupes acides du polymère.
2. Matériau hybride selon la revendication précédente caractérisée en ce que les groupes acides sont des groupes sulfoniques.
3. Matériau selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau polymère acide est un polymère organique, particulièrement un polymère organique exempt de fluor.
4. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau polymère acide est formé à partir d'au moins un des matériaux suivantes:
polysulfones sulfonés et polyarylétherecétones sulfonés par exemple des poléthercétones sulfonés tel que s-PEK, s-PEEK, s-PEEKK et s-PEKEKK.

5. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupe fonctionnel du composant métal oxyde a un caractère basique, étant de préférence un groupe fonctionnel basique.
- 5
6. Matériau hybride selon la revendication 5, caractérisée en ce que le caractère basique est dû à un groupe contenant de l'azote, préférentiellement une amine, spécialement dérivée d'APTMOs.
- 10
7. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant métal oxyde est présent sous forme de chaînes réseaux au moins dimériques, spécialement polymériques.
- 15
8. Matériau hybride selon une des revendications 1 - 4, caractérisée en ce que le composant métal oxyde est formé de particules de métal oxyde ayant a leur surface au moins localement un groupe fonctionnel, de préférence des groupes basiques.
- 20
9. Matériau hybride selon la revendication 8, caractérisée en ce que le diamètre des particules métal oxyde est inférieur à 50 nm, de préférence inférieur ou égal à
- 25
- 10 nm.
10. Matériau hybride selon une des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que les particules de métal oxyde sont enrobés d'une couche d'épaisseur monomérique de molécules disposant d'un groupe fonctionnel de préférence à caractère basique.
- 30

- 5 11. Matériau hybride selon la revendication 10, caractérisée en ce que la groupe fonctionnel contient de l'azote et en particulier d'un groupe aminé, comme par exemple dérivé de l'aminophénylsilane.
- 10 12. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes caractérisée en ce que la relation spatiale entre un groupe acide du matériau polymère et le composant métal oxyde est due à une interaction forte, en particulier à l'interaction ionique avec le groupe fonctionnel basique dudit composant dû aux charges partiels du groupe acide et le groupe fonctionnel:
- 15 13. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en métal oxyde est entre 1 % et 35% masse, de préférence entre 6 - 10 % masse.
- 20 14. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le métal oxyde est un oxyde de Zr, Ti et surtout un oxyde de Si, plus spécifiquement du SiO_2 .
- 25 15. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est mise en solution dans un solvant polaire de préférence aprotique tel que la N-méthylpyrrolidone (NMP).
- 30 16. Matériau hybride, selon une des revendications 1 - 15, caractérisée en ce que le matériau hybride est une membrane, de préférence une membrane servant au transport cationique en milieux aqueux.

17. Matériau hybride selon la revendication 16, caracté-
risée en ce qu'il s'agit d'une membrane surtout de pile
à combustible.
- 5 18. Pile à combustible caractérisée en ce que au moins
une membrane est composée d'un matériau hybride selon
une des revendications 1 - 14.
- 10 19. Pile à combustible selon la revendication 18 caracté-
risée en ce que la pile à combustible travaille au méth-
anol et à une température plus grande que 100 °C.
- 15 20. Procédé de fabrication d'un matériau hybride selon une
des revendications 1 - 14, caractérisé en ce que le
matériau polymère disposant de groupes acides est
mélangé avec le composant métal oxyde et/ou avec des
précurseurs du composant en présence d'au moins un
solvant, le composant métal oxyde et/ou au moins un de
ses précurseurs disposent d'un groupe fonctionnel
20 permettant une interaction avec un groupe acide du
matériau polymère, de manière à ce que l'interaction
et/ou la formation du composant métal oxyde lieu en
proximité immédiate du groupe acide.
- 25 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce
que le matériau polymère est mis en solution dans au
moins un solvant, la mise en solution s'effectuant de
préférence sous gaz inerte et de préférence à une
température d'environ 130 °C.
- 30 22. Procédé selon une des revendications 20 ou 21, caracté-
risé en ce que le composant métal oxyde et/ ou ces

précurseurs sont mis en solution dans au moins un solvant.

- 5 23. Procédé selon une des revendications 20 - 22, caracté-
risé en ce que les précurseurs du composant métal oxyde
se trouvent conjointement dans une solution avec au
moins un solvant.
- 10 24. Procédé selon une des revendications 20 - 23, caracté-
risé en ce qu'une suspension de composant métal oxyde
et/ou une solution de précurseurs du dit composant est
ajoutée à une solution de matériau polymère acide
et une homogénéisation du mélange est effectuée.
- 15 25. Procédé selon une des revendications 20 - 24, caracté-
risé en ce que le moins un solvant est un solvant
polaire aprotique, par exemple particulièrement le
N-méthylpyrrolidone (NMP).
- 20 26. Procédé selon une des revendications 20 - 25, caracté-
risé en ce la fixation et/ou la formation s'effectue
selon une réaction sol-gel, de préférence en présence
d'eau et d'un catalyseur acide, par exemple particu-
lièrement d'acide chlorhydrique.
- 25 27. Procédé selon une des revendications 20 - 26, caracté-
risé en ce qu'on utilise un précurseur du composant
métal oxyde disposant d'un groupe basique, de préférence
contenant de l'azote et étant de préférence un groupe
30 d'amine, le groupe basique interagissant avec un groupe
acide du matériau polymère.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le précurseur dispose d'un groupe fonctionnel est un alkoxysilan fonctionnalisé $(R'O)_3SiR''$ ou $(R'O)_2''$ particulièrement l'APTMOs.

29. Procédé selon une des revendications 20 - 28, caractérisé en ce qu'un précurseur du composant est un alkoxyde métallique $((RO)_xM)$ particulièrement TEOS.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le rapport massique précurseur alkoxyde métallique/alkoxysilane fonctionnalisé est au moins de 70/30 et de préférence entre 80/20 à 95/5.

31. Procédé selon une des revendications 20 - 26, caractérisé en ce que le composant métal oxyde est une particule de métal oxyde, spécialement de SiO_2 , disposant de groupes fonctionnels à sa surface, particulièrement formés d'APTMOs.

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le rapport massique entre les particules de métal oxyde et l'alkoxysilane fonctionnalisé est plus grand que 60/40 et est de préférence entre 80/20 à 95/5.

33. Procédé selon les revendication 31 - 32, permettant le transfert du composant inorganique d'une solution aqueuse à une solution polymère dans un solvant organique.

34. Procédé selon une des revendications 24 - 27, caractérisé en ce qu'après l'interaction avec et/ou la forma-

tion du composant métal oxyde l'extraction du solvant est effectuée.

- 5 35. Procédé selon une des revendications 23 - 34, caractérisé en ce que préalablement à l'extraction du solvant la formation d'une membrane est effectué particulièrement par une coulée du mélange sur un support.

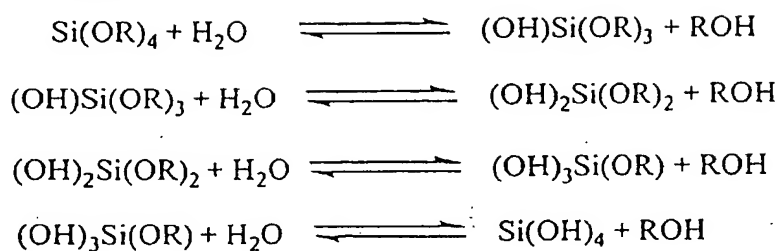
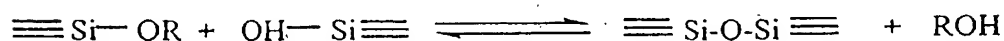
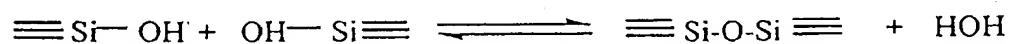
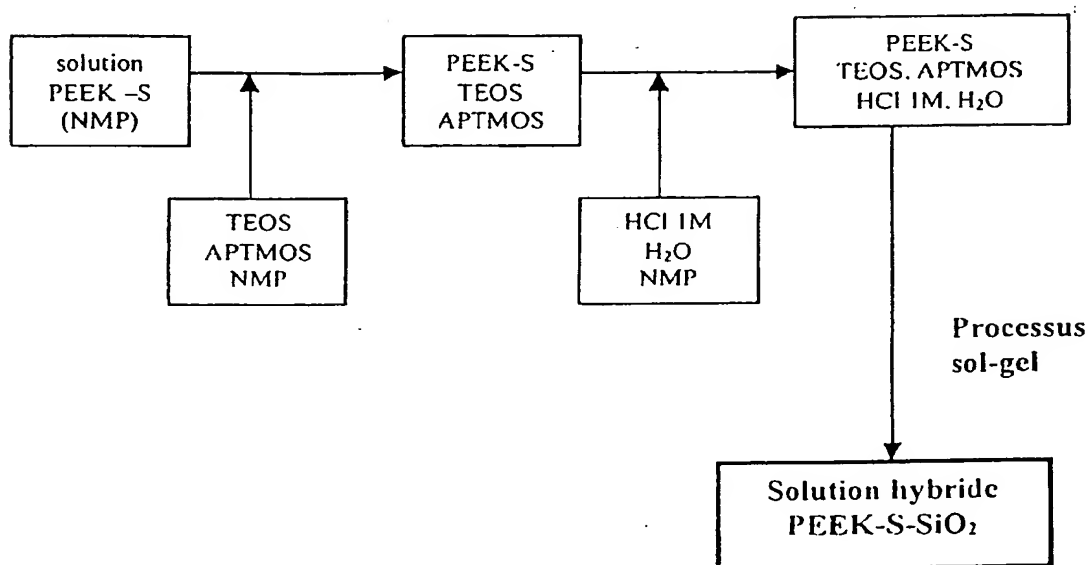
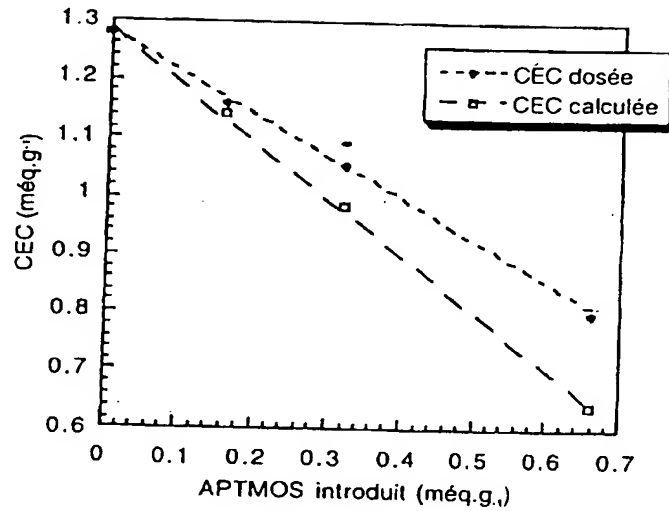
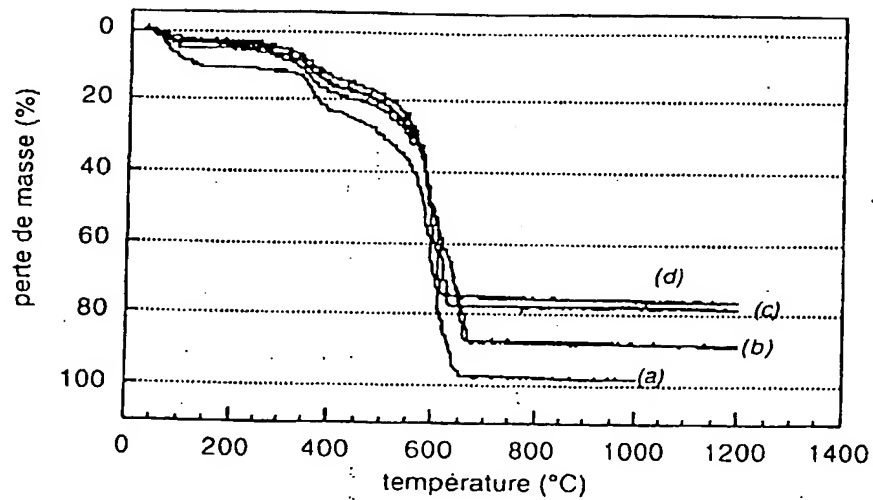
Figure 1**Hydrolyse :****Condensation des groupements alkoxy et hydroxyles (alcooxolation)****Condensation des groupements hydroxyles (oxolation)**Figure 2

Figure 3

échantillon	contenu en SiO ₂ (calculé) (% en masse)	TEOS/ APT MOS
PEEK-S 0.0.0	0	-
PEEK-S -TEAP 10.90.10	10	90/10
PEEK-S -TEAP 10.80.20	10	80/20
PEEK-S -TEAP 20.90.10	20	90/10
PEEK-S -TEAP 20.80.20	20	80/20

Figure 4

échantillon	APT MOS introduit (méq.g ⁻¹)	CEC calculée (méq.g ⁻¹)	CEC expérimentale (méq.g ⁻¹)
PEEK-S	0	-	1,3
PEEK-S -TEAP 10.90.10	0,16	1,14	1,16
PEEK-S -TEAP 10.80.20	0,32	0,98	1,05
PEEK-S -TEAP 20.90.10	0,32	0,98	1,09
PEEK-S -TEAP 20.80.20	0,66	0,64	0,8

Figure 5Figure 6

(a) : PEEK-S non modifié, (b) : PEEK-S-TEAP10.90.10 / PEEK-S-TEAP 10.80.20, (c) : PEEK-S-TEAP20.80.20, (d) : PEEK-S-TEAP20.90.10.

Figure 4

échantillon	contenu en SiO ₂ calculé (% en masse)	contenu en SiO ₂ expérimental (% en masse)
PEEK-S -TEAP 10.90.10	10	11
PEEK-S -TEAP 10.80.20	10	11
PEEK-S -TEAP 20.90.10	20	21
PEEK-S -TEAP 20.80.20	20	23

Figure 8

échantillon	CEC expérimentale (mécq.g ⁻¹)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Conductivité (S.cm ⁻¹) après une montée en température jusqu'à 100°C
PEEK-S	1,28	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 10.90.10	1,16	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 10.80.20	1,05	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S -TEAP 20.90.10	1,09	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 20.80.20	0,8	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-

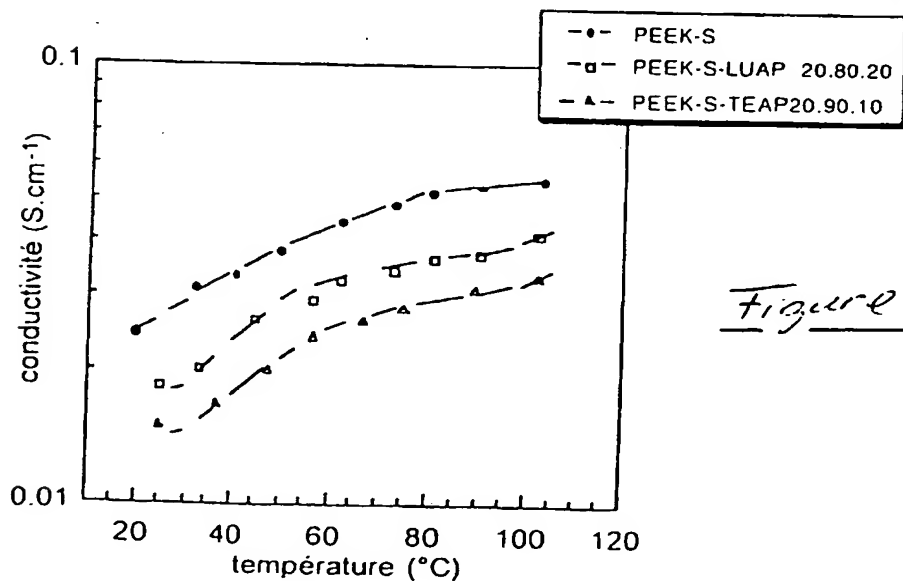
Figure 9

Figure 10

Membrane	Charge de rupture (Mpa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (Mpa)
PEEK-S	38,6	18	3362
PEEK-S-TEAP 10.100.0	7,8	7,0	527
PEEK-S-TEAP 10.90.10	32	4,7	4186
PEEK-S-TEAP 10.80.20	36,8	5,8	2503
PEEK-S-TEAP 20.100.0	6,0	10,9	202
PEEK-S-TEAP 20.90.10	17,8	2,2	1840
PEEK-S-TEAP 20.80.20	26	2,9	1822

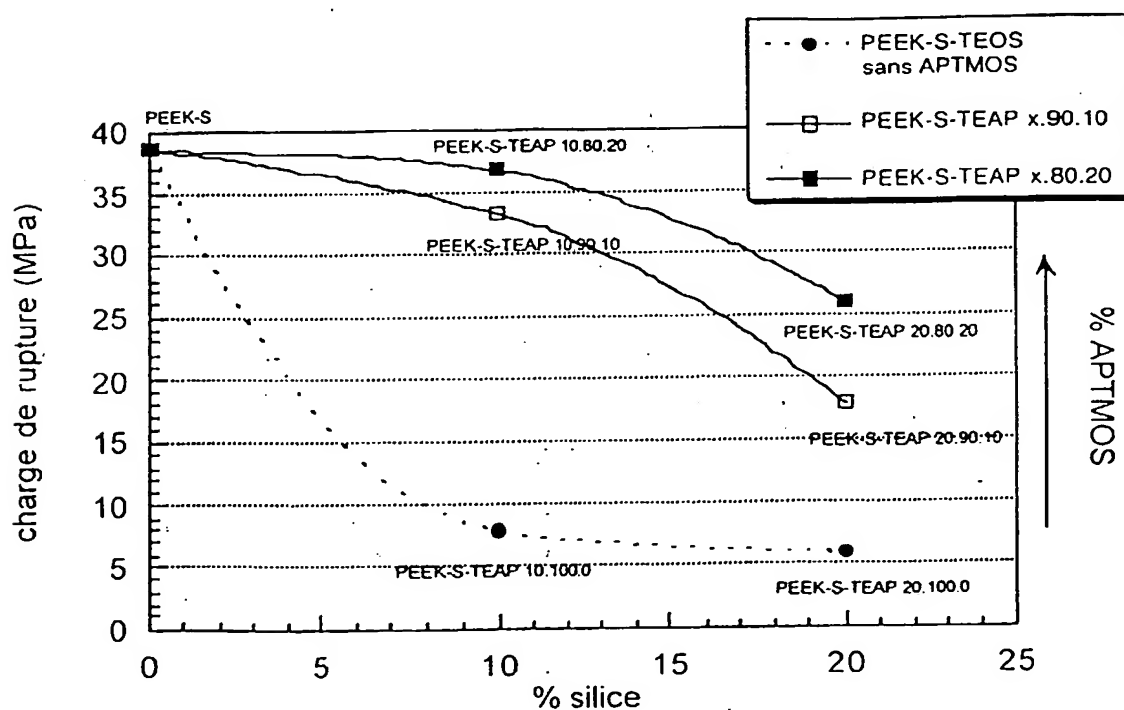
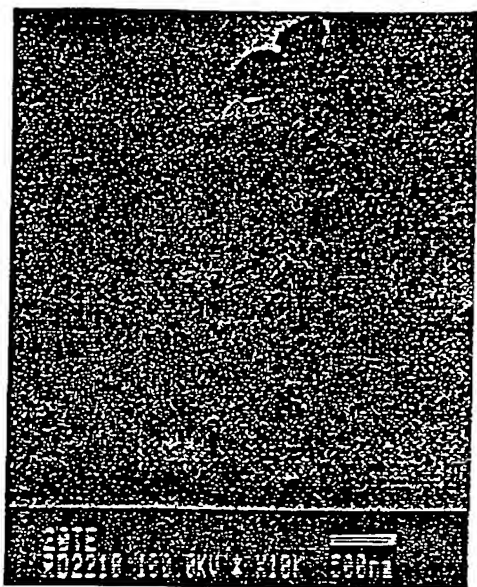
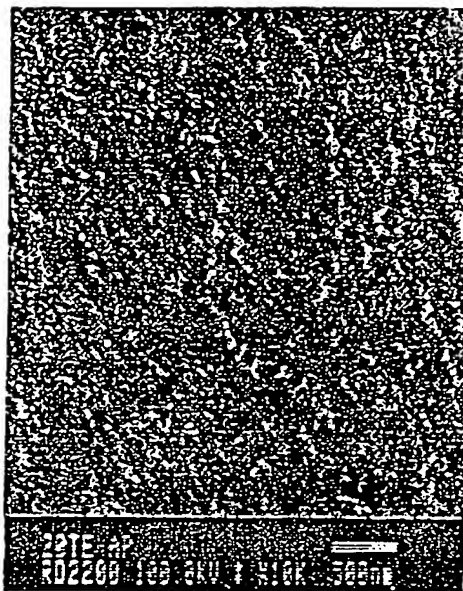
Figure 11

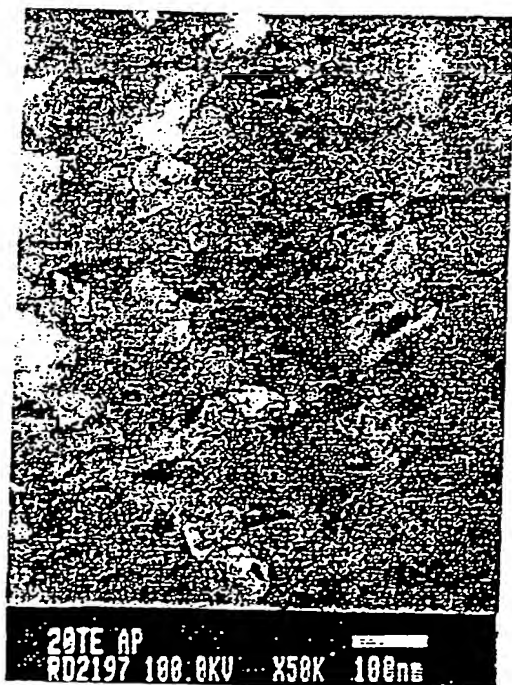
Figure 12

(a)



(b)

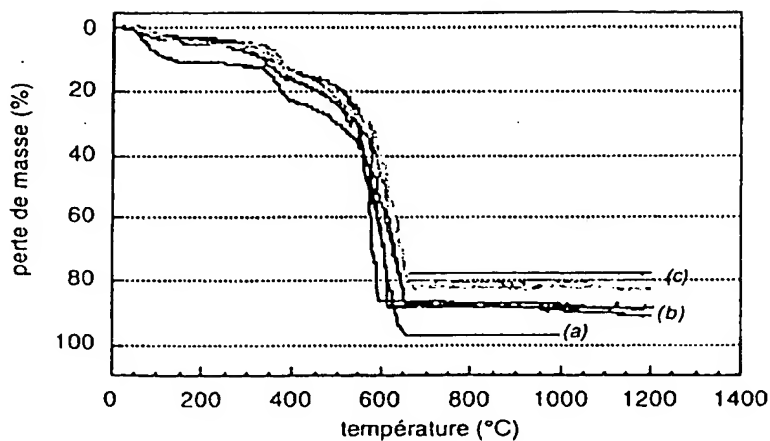
(a): PEEK-S-TEAP20.100.0 (x 10K), (b): PEEK-S-TEAP20.90.10 (x 10K).

Figure 13

PEEK-S-TEAP (x 50K)

Figure 14

échantillon	contenu en SiO ₂ calculé (% en masse)	LUDOX/ APTMOS
PEEK-S 0.0.0	0	-
PEEK-S -LUAP 10.90.10	10	90/10
PEEK-S -LUAP 10.80.20	10	80/20
PEEK-S -LUAP 10.70.30	10	70/30
PEEK-S -LUAP 20.90.10	20	90/10
PEEK-S -LUAP 20.80.20	20	80/20
PEEK-S -LUAP 20.70.30	20	80/20

Figure 15

(a) : PEEK-S non modifié, (b) : PEEK-S-LUAP10.90.10, PEEK-S-LUAP10.80.20, PEEK-S-LUAP10.70.30 (c) : PEEK-S-LUAP20.90.10, PEEK-S-LUAP20.80.20, PEEK-S-TEAP20.70.30.

Figure 16

échantillon	contenu en SiO ₂ calculé (% en masse)	contenu en SiO ₂ expérimental (% en masse)
PEEK-S -LUA P 10.90.10	10	11
PEEK-S -LUA P 10.80.20	10	10
PEEK-S -LUA P 10.70.30	10	11
PEEK-S -LUA P 20.90.10	20	18
PEEK-S -LUA P 20.80.20	20	20
PEEK-S -LUA P 20.70.30	20	23

Figure 17

échantillon	CEC expérimentale (méq.g ⁻¹)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Conductivité (S.cm ⁻¹) après une montée en température jusqu'à 100°C
PEEK-S	1,28	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S-LUAP 10.90.10	1,26	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S-LUAP 10.80.20	1,21	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S-LUAP 20.90.10	1,21	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S-LUAP 20.80.20	1,10	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S-LUAP 20.70.30	0,96	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-

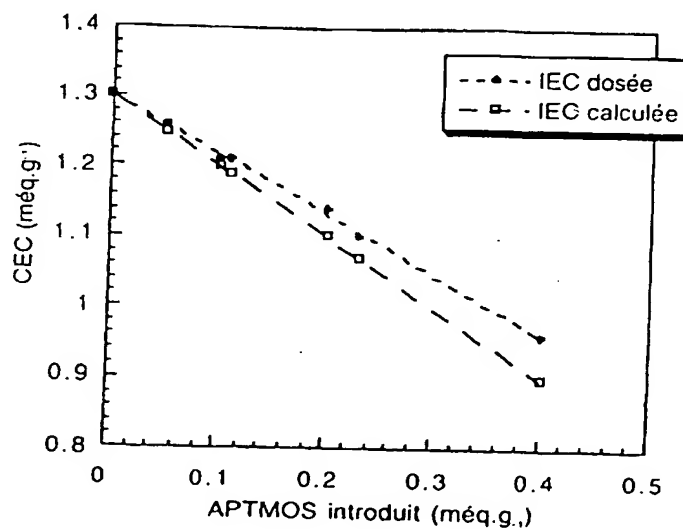
Figure 18

Figure 19

Membrane	Charge de rupture (Mpa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (Mpa)
PEEK-S	38,6	18	3362
PEEK-S-LUAP 10.100.0	10,5	7,5	476
PEEK-S-LUAP 10.90.10	27,5	18,4	1217
PEEK-S-LUAP 10.80.20	33,3	8,5	2400
PEEK-S-LUAP 10.70.30	34,5	6,4	1346
PEEK-S-LUAP 20.100.0	4,8	10,0	210
PEEK-S-LUAP 20.90.10	25,3	13,7	1331
PEEK-S-LUAP 20.80.20	27,6	16,7	1474
PEEK-S-LUAP 20.70.30	29,7	3,7	1268

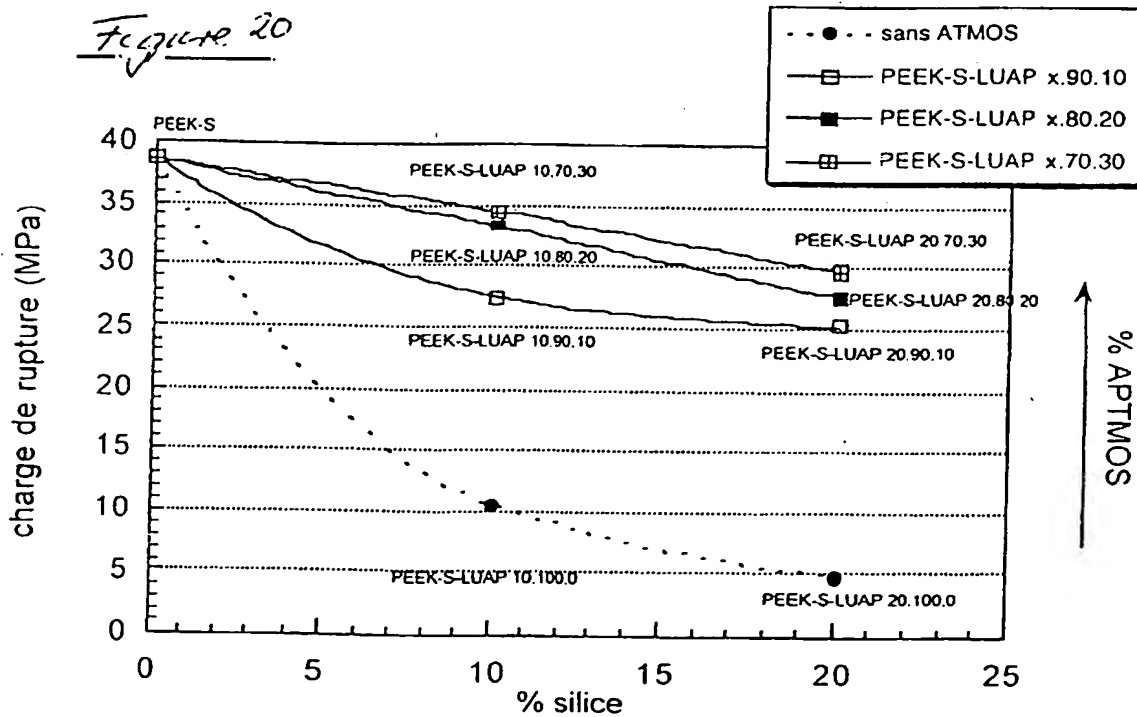
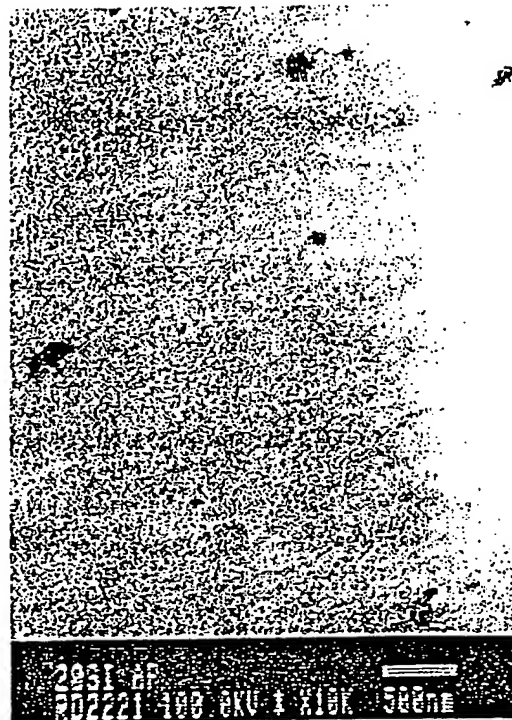


Figure 21

(a)



(b)

LUAP: (a): PEEK-S-LUAP20.100.0 (x 10K), (b): PEEK-S-LUAP20.90.10 (x 10K).

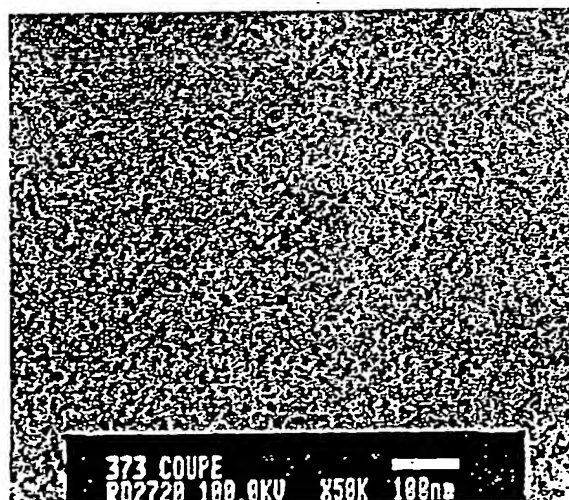
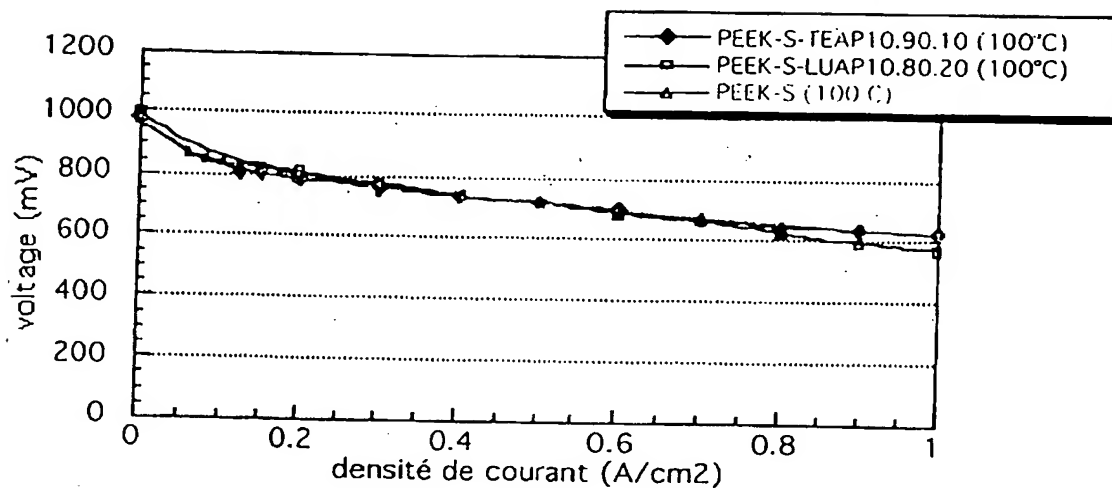
Figure 22

Figure 23Figure 24

membrane	épaisseur	température (°C)	résistance (Ω)	conductivité (S.cm ⁻¹)
PEEK-S	50 μm	100	0,022	2,3 x 10 ⁻²
PEEK-S-TEAP 10.90.10	50 μm	100	0,022	2,3 x 10 ⁻²
PEEK-S-LUAP 10.80.20	50 μm	100	0,028	2,1 x 10 ⁻²



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2811323

N° d'enregistrement
nationalFA 593234
FR 0008933

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 523 181 A (STONEHART PAUL ET AL) 4 juin 1996 (1996-06-04) * colonne 4, ligne 15 - ligne 37; revendications *	1-4, 8-10, 13, 20	C08G65/338 C08G75/20 C08J5/12 C08J5/22 H01M8/10
A	EP 0 631 337 A (TANAKA ET AL.) 28 décembre 1994 (1994-12-28) * colonne 3, ligne 25 - ligne 33 * * colonne 4, ligne 10 - ligne 20 * * colonne 6, ligne 11 - ligne 34; revendications; exemple B *	1-4, 8-10, 13-20	
P, X	WO 00 66652 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT ET AL.) 9 novembre 2000 (2000-11-09) * page 10, ligne 8 - page 11, ligne 7 * * page 15, ligne 23 * * page 16, ligne 4; revendications 1, 2, 15-31 *	1-4, 7, 8, 12-18	
A	LACONTI A B ET AL: "PROTON EXCHANGE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL CAPACITORS AND FUEL CELLS FOR PULSE POWER APPLICATIONS" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM, US, NEW YORK, IEEE, vol. SYMP. 35, 22 juin 1992 (1992-06-22), pages 298-301, XP000342087 ISBN: 0-7803-0552-3 * le document en entier *	1, 18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7) H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 mars 2001		Boeker, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet, bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.